

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289237

研究課題名(和文) SiCナノ粒子の表面分解法による超高比表面積CNT材料の開発

研究課題名(英文) Investigation of carbon nanotube materials with ultra-high specific surface area by surface decomposition of SiC nano particles

研究代表者

楠 美智子 (Kusunoki, Michiko)

名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

研究者番号：10134818

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：高比表面積を有し、触媒金属を含有せず、低コストなカーボンナノチューブ材料を開発するため、SiC粉末を原料とし、表面分解法を用いた高配向・高密度カーボンナノチューブ合成条件の検討を行った。まず、アルミナ管状炉を用いた簡便な管状炉内でのCNT合成を実証し、さらに、サンプル量に対し適切な酸素ガスをフローすること、サンプル保持容器を適切な回転速度で回転・攪拌することでCNT生成率が増加することを確認した。

研究成果の概要(英文)：To develop low-cost carbon nanotubes with high specific surface area and without catalytic metals, we investigated the synthetic condition of aligned and dense carbon nanotubes by the surface decomposition of SiC particles. First, it was revealed that the carbon nanotubes were synthesized in a simple and easy alumina tubular furnace. It was also confirmed that flowing adequate amount of oxygen gas into the furnace for some amounts of SiC particles and rotating the tubular carbon case supporting SiC samples to mixing them with an adequate rotation rate increased effectively the formation rate of the carbon nanotubes.

研究分野：結晶材料学

キーワード：カーボンナノチューブ 炭化珪素 表面分解 酸素分圧 比表面積 炭化珪素粉末

### 1. 研究開始当初の背景

本研究代表者は、SiC を減圧下で熱分解することにより、高配向・高密度なカーボンナノチューブ (CNT) を合成する技術 (SiC 表面分解法) を開発してきた (Appl. Phys. Lett., 71, 2620 (1997)). この手法は、SiC 結晶の表面から、Si のみを active oxidation の雰囲気下において SiO として蒸発させるもので、触媒金属を全く必要ない点において、電池材料として有利な特徴を有する。研究代表者はこれまで、図 1 に示すように、本手法における CNT の生成メカニズム (図 1)、CNT の結晶構造等に関して電子顕微鏡を主体として明らかにしてきた。

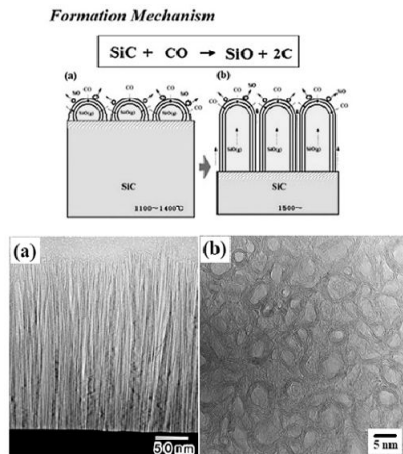


図 1 SiC 表面分解法における CNT 生成メカニズム

SiC 単結晶のみならず、既に、SiC 粉末を用い、CNT 合成の検討を行ってきた。結晶性の高い球状 CNT 集合粒子の合成に成功している。分解時間、分解温度によって中心部に SiC が残り、その周囲に放射状に CNT が成長する場合と、SiC を完全に分解させ、完全 CNT 集合粒子にすることも可能である。しかしながら、粉末を扱う場合、SiC 粉末同士が凝集してしまい、真空中の微量な酸素との反応による表面分解の現象が滞ってしまうことから、大量合成を困難にしてきた。そこで、酸素を中心とした雰囲気ガスの制御と分解を均一に促すための SiC 粉末の担持方法などの CNT 化技術を根本的に開発してゆくことが鍵となる。また、一般的な SiC 粒子のサイズは 1μm 以上と比較的大きな粒子に限定されている。新日鐵住金グループは高周波誘導炉でカーボンブラックを原料として、直径 100nm 以下の結晶性ナノ SiC を製造する技術を保有している。そこで本研究内では、このナノ SiC を原料として用いることで、超高比表面積ポーラスカーボン材料を開発することを試みる。

### 2. 研究の目的

本研究では、SiC 粒子を表面分解法によりカーボンナノチューブ化し、均質な細孔構造と超高比表面積を有する、新規ポーラスカーボン材料を開発することを目的とする。

ナノ SiC 合成とその表面分解法によるカーボンナノチューブ化は、Si の添加および除去に伴う炭素のナノ構造変化であり、そのナノ粒子表面での反応を完全に理解することが

学術的な目標である。

将来のエネルギー市場において日本が国際競争に打ち勝つためには、独自の革新的な技術を結集して他国には容易に真似のできない、次世代電池・キャパシタを開発する必要がある。そのカギを握る素材の一つが、電極や導電助剤として用いられるカーボン材料であり、本研究の目標が達成できれば、将来の莫大なエネルギー市場獲得に貢献することもできる。

### 3. 研究の方法

本実験の加熱実験には、抵抗加熱ヒーターによるアルミナ管状炉 (山田電機製 最高温度 1500 ) を用いた。その概要を図 2 に示す。管状炉の炉心管として、アルミナ管とカーボン管の二重構造を取り入れた。内側のカーボン筒は真空中で不安定なアルミナ管を保護する役目を担う。また、外部から酸素を導入できるように配管を施した。これにより、炉内の酸素分圧を制御可能にした。酸素流量は流量計で 0.02 ~ 1.00 sccm の範囲で制御できる。さらに、カーボン製の SiC 粉末保持容器を回転駆動モーターと接続することで、容器の回転を可能にした。これにより、粉末を舞い上げて、粉末全体が酸素と触れることを狙った。回転速度は連続的に 72 rpm まで変化させることができる。

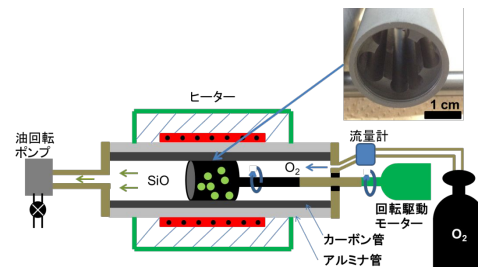


図 2 加熱用アルミナ管状炉の概略図

本実験における加熱ダイアグラムを図 3 に示す。まず、油回転ポンプ (RP) によって 1.0 Pa 以下まで減圧し、真空状態を保持して図 3 のダイアグラムのとおり加熱を行った。プログラム終了後は自然降温する。

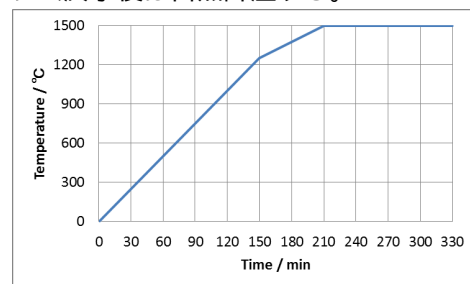


図 3 加熱ダイアグラム

#### 3.1 酸素ガスフロー

SiC 表面分解法では Si 原子が酸素と結合することで SiO として昇華し、残存した C 原子が CNT を構成する。したがって、SiC 表面分解法において、排気力と酸素量は非常に重要な要素である。従来の真空炉では、真空度を変化させることにより酸素量を制御してきた。しかし、この方法では排気速度と酸素量

をそれぞれ独立に制御することができない。そこで、外部から酸素を導入することにより、真空度と酸素量を独立に制御できるようにした。つまり、同じ排気速度で酸素量のみを変化させることが可能となった。本実験では、油回転ポンプ(RP)を用いて毎回1.0 Pa以下の真空を得た後、酸素を0~0.08 sccmの範囲でフローした。まず、酸素ガスフローによる炉内の圧力変化および酸素分圧の変化を調べた。試料を導入しないで炉内を1.0 Pa以下に減圧した後1200℃まで昇温し、圧力が安定したところで酸素を0~0.08 sccmの範囲でフローした。その際の、フロー前後の圧力変化は0~0.16 Paであった。その後、酸素ガスフロー量とCNT生成の様子との関係を調べた。

### 3.2 SiC粉末保持容器の回転

CNT生成を阻害する大きな要因として、粉末の凝集が挙げられる。粉末が凝集することにより、粒子それぞれに雰囲気ガスが行き渡りづらくなってしまふ。そこで、凝集を防ぐための手段として粉末を舞い上げ攪拌効果を狙った。具体的には図2に示すように粉末を保持しているカーボン製の容器を回転駆動モーターによって回転するものである。モーターの回転速度は0~36 rpmの範囲で実験をおこない、回転速度がCNT生成に与える影響を調べた。

ここで、容器を回転することによって粉末が容器外にこぼれ出てしまう問題が生じた。そのため、回転はCNTのキャップ形成時の1250~1400℃の範囲に限った。また、粒径の小さなSiC粉末は回転数を上げてゆくと殆ど炉外に排気されてしまうことが判明したため、本研究では、粒径1~2 μmの粒径を持つSiC粉末を用いて実験を進めることとした。

加熱後の粉末を透過型電子顕微鏡(Topcon製 EM-002B (200 kV)および日本電子製 JEM-2010F (200 kV))を用いて観察した。まず、加熱後の粉末をアセトンに分散させ、そのアセトン溶液をマイクログリッドに滴下して観察用試料とした。

## 4. 研究成果

### 4.1 SiC粉末の表面分解によるCNT生成

まず、原料のSiC粉末10 mgをRP排気による真空雰囲気下、1500℃で2時間加熱した後のSiC粒子を観察した。その透過型電子顕微鏡(TEM)像を図4に示す。(a)において、SiC粒子表面にSiCとは異なるコントラストが観察された。(a)における赤枠部分を拡大した(b)において、長さ約40 nmのCNTが生成したことがわかった。したがって、アルミナ管状炉においてもSiC粒子表面をCNT化することが可能であることを初めて実証した。

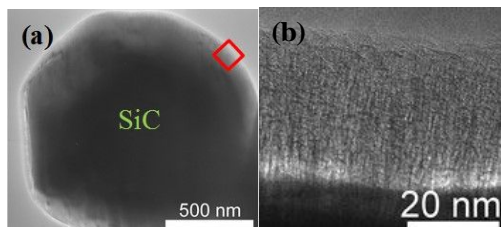


図4 SiC粒子表面に成長したCNT膜のTEM像

### 4.2 酸素ガスフローによる効果

酸素ガスフロー量を0, 0.02, 0.04, 0.08 sccmと変化させて加熱を行った。1200℃に達してから加熱が終わるまで酸素ガスフローをおこなった。TEM観察結果よりそれぞれのCNT生成率を示したグラフを図5に示す。

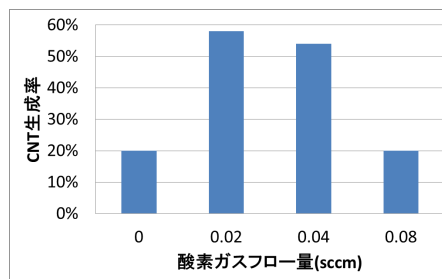


図5 酸素ガスフロー量によるCNT生成率変化

酸素ガスフロー量によらず長さ約40 nmのCNTが生成することがわかった。この結果は酸素ガスフローによってCNT成長速度が変化しないことを示唆している。しかし、酸素ガスフロー量が0.04 sccm以下では整った構造のCNTが観察されたのに対して、0.08 sccmでは乱れた構造のCNTが観察された。この結果は過剰な酸素によって、生成したCNTも分解してしまうことを示唆している。また、図5に示すように、酸素ガスフロー量によりCNT生成率が変化し、酸素ガスフロー量が0.02 sccm (0.02 Pa)のときにCNT生成率が約60%に向上することがわかった。この結果から、酸素ガスフロー量を最適化することでCNT生成を促進できることが示された。

### 4.3 SiC粉末保持容器の回転による効果

モーターの回転速度を0, 6, 12, 24, 36 rpmと変化させて加熱を行った。回転を行う温度領域は1250~1400℃とした。TEM観察結果(示していない)から、それぞれのCNT生成率を示したグラフを図6に示す。

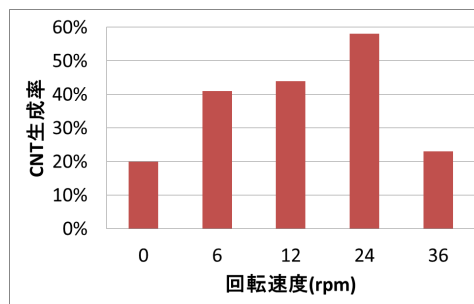


図6 保持容器回転によるCNT生成率変化

酸素ガスフロー量のとおり同様、回転速度によらず長さ約40 nmのCNTが生成することがわかった。この結果は回転によってCNT成長速度が変化せず、回転の過程において、生成したCNTは破壊されないことを示している。また、図6により、容器の回転によってCNT生成率が約60%まで向上することがわかった。この結果は回転によって凝集した粒子が舞い上がり、より多くの粒子が酸素と触れることでCNT生成が促進されていることを示唆する。しかし、36 rpmにおける結果より、回転が速すぎてもCNT生成率は向上し

ないこともわかった。これは回転による遠心力で容器内壁にはりつく粉末が多いことが原因であると考えられる。

#### 4.4 まとめ

以上、簡便なアルミナ管状炉を用い、SiC粉末の表面分解による高配向・高密度 CNT生成率の向上に向けた生成条件の検討を行った。その結果、酸素ガスフローおよび SiC粉末保持容器の回転により、CNT 合成率の向上が確認された。この実験結果は、今後 SiC表面分解法による CNT の大量生産に向け、重要な指針を示すものと思われる。今後は、SiC 粉末の微細化と装置の大型化により、より比表面積の大きな CNT 合成技術の確立を目指す。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

K. Matsuda, W. Norimatsu, S. Arai, and M. Kusunoki, "Behavior of oxidized platinum nanoparticles on an aligned carbon nanotube forest", *J. Appl. Phys.*, **120**, 142111 (2016). DOI:org/10.1063/1.4961721

M. Inaba, C.-Y. Lee, K. Suzuki, M. Shibuya, M. Myodo, Y. Hirano, W. Norimatsu, M. Kusunoki, and H. Kawarada, "Contact conductivity of uncapped carbon nanotubes formed by silicon carbide decomposition", *J. Phys. Chem. C* **120**, 6232-6238 (2016), DOI:10.1021/acs.jpcc.5b11815

M. Inaba, K. Suzuki, Y. Hirano, W. Norimatsu, M. Kusunoki, H. Kawarada, "Ohmic Contact for Silicon Carbide by Carbon Nanotubes", *Materials Science Forum*, Vol. 858, pp. 561-564, 2016.

DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.858.561

M. Inaba, K. Suzuki, M. Shibuya, C.-Y. Lee, Y. Masuda, N. Tomatsu, W. Norimatsu, A. Hiraiwa, M. Kusunoki, and H. Kawarada, "Very low Schottky barrier height at carbon nanotube and silicon carbide interface", *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 123501 (2015).

DOI: 10.1063/1.4916248

[学会発表](計16件)

"SiC 粉末の表面分解による CNT 合成"  
横山理徳、乗松航、楠美智子、  
第 36 回表面科学学術講演会、名古屋国際会議場、名古屋、2016.11.29.

"SiC 上の高均質グラフェン・ナノチューブ膜の可能性"  
楠美智子、乗松航、第 19 回液晶化学研究会シンポジウム(名古屋大学) 2015 年 5 月 15 日・招待講演

"Carrier-type control of close-packed carbon nanotube film on SiC"

W. Norimatsu, K. Matsuda, and M. Kusunoki, The International Symposium on Visualization in Joining & Welding Science

through Advanced Measurements and Simulation (Visual-JW 2016), Hotel Hankyu Expo Park, Osaka, 2016.10.17.

"Electronic properties of the closely-packed aligned carbon nanotube film"  
W. Norimatsu, H. Fujita, K. Oda, and M. Kusunoki, The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT16), Nagoya University, Nagoya, 2015.6.30.

"SiC 上カーボンナノチューブフォレストのメタルフリーCVD 成長における CNT 端面の調査"  
平野優、稲葉優文、鈴木和真、費文茜、乗松航、楠美智子、川原田洋、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、2015.9.14.

"カーボンナノチューブ間の接触抵抗"  
稲葉優文、李智宇、鈴木和真、平野優、費文茜、乗松航、楠美智子、川原田洋、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、2015.9.14.

楠美智子、乗松航、"SiC 上に形成したナノカーボンの構造制御と輸送特性"、ナノカーボン特性評価の国際標準化有識者委員会 電子情報技術産業協会(JEITA) 大手センタービル 2015 年 1 月 15 日  
乗松航、小田晃司、藤田隼人、楠美智子、"ホウ素ドーパ最密充填カーボンナノチューブ膜の電気伝導測定"、第 62 回応用物理学会春季学術講演会(東海大学)、2015.3.13.

稲葉優文、李智宇、鈴木和真、渋谷恵、明道三穂、平野優、乗松航、楠美智子、川原田洋、"SiC 上のカーボンナノチューブのパターニング形成のための耐超高温 ZnO/C マスク"、第 62 回応用物理学会春季学術講演会(東海大学)、2015.3.12.

平野優、稲葉優文、渋谷恵、鈴木和真、李智宇、明道三穂、平岩篤、乗松航、楠美智子、川原田洋、"無触媒 CVD 成長したカーボンナノチューブの評価"、第 62 回応用物理学会春季学術講演会(東海大学)、2015.3.12.

平野優、稲葉優文、渋谷恵、鈴木和真、李智宇、明道三穂、平岩篤、乗松航、楠美智子、川原田洋、"SiC 上のカーボンナノチューブを下地としたカーボンナノチューブフォレストのクロージング成長"、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会(北海道大学) 2014.9.20.

稲葉優文、李智宇、鈴木和真、渋谷恵、明道三穂、平野優、平岩篤、乗松航、楠美智子、川原田洋、"SiC 上に形成した稠密カーボンナノチューブフォレストの面内方向伝導性評価"、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会(北海道大学) 2014.9.19.

乗松航、小田晃司、藤田隼人、楠美智子、"Electronic and structural properties of B-doped carbon-nanotube film on SiC"、第 47 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会総合シンポジウム(名古屋大学) 2014.9.5.

鈴木和真、稲葉優文、李智宇、鈴木和真、渋谷恵、平野優、明道三穂、平岩篤、乗松航、楠美智子、川原田洋、"トップコ

ンタクト電極を用いた CNT/SiC 界面の接触抵抗及び Schottky 障壁高さの評価”，第 47 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会総合シンポジウム（名古屋大学）2014.9.4.

鈴木和真, 稲葉優文, 李智宇, 鈴木和真, 渋谷恵, 平野優, 明道三穂, 平岩篤, 乗松航, 楠美智子, 川原田洋, “トップコンタクト電極を用いた CNT/SiC 界面の接触抵抗及び Schottky 障壁高さの評価”，第 47 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会総合シンポジウム（名古屋大学）2014.9.4.

稲葉優文, 李智宇, 鈴木和真, 渋谷恵, 平野優, 明道三穂, 平岩篤, 乗松航, 楠美智子, 川原田洋, “SiC 上カーボンナノチューブフォレスト向け高温マスクパターンニング”，第 47 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会総合シンポジウム（名古屋大学）2014.9.4.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.low-d.imass.nagoya-u.ac.jp/>

## 6 . 研究組織

(1)研究代表者

楠 美智子 ( KUSUNOKI, Michiko )

名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授

研究者番号：1 0 1 3 4 8 1 8

(2)研究分担者

乗松 航 ( NORIMATSU, Wataru )

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：3 0 4 0 9 6 6 9